

A13

TK 65 770

129

KFKI-73-61

Ritvay K.

Pintér K.

FOLYADÉKKRISTÁLYOK KÉMIAJA I.

A kémiai szerkezet és a mezomorf tulajdonságok
összefüggése

Hungarian Academy of Sciences

CENTRAL
RESEARCH
INSTITUTE FOR
PHYSICS

BUDAPEST

1973 DEC 7



FOLYADÉKKRISTÁLYOK KÉMIÁJA

I. A KÉMIAI SZERKEZET ÉS A MEZOMORF TULAJDONSÁGOK ÖSSZEFÜGGÉSE

Ritvay Katalin, Pintér Katalin
Központi Fizikai Kutató Intézet
Budapest
Kémiai Főosztály

KIVONAT

A folyadékkristály-viselkedést mutató anyagok alapvető szerkezeti sajátosságait ismertetjük a mezomorf viselkedés és az anyagok kémiai szerkezete közötti összefüggések szempontjából. Összefoglaljuk a szmektikus, nematikus és koleszterikus mezofázist mutató anyagok szerkezeti sajátosságait és a belőlük levonható következtetéseket.

РЕЗЮМЕ

Показаны основные структурные свойства жидко-кристаллических соединений, имеющих смектические, нематические или холестерические свойства, подчеркивая роль структурных эффектов на мезоморфное состояние.

ABSTRACT

Basic structural properties of compounds showing smectic, nematic or cholesteric liquid crystalline behaviour are reviewed outlining the role of structural effects on the mesomorph state.

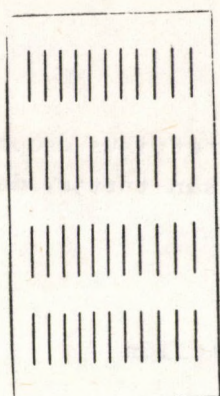
BEVEZETÉS

Folyékony kristályoknak olyan hosszú molekulájú organikus vegyületeket nevezünk, melyek olvadáspontjuk felett nem válnak azonnal homogén olvadékká, hanem bizonyos hőmérsékleti intervallumban optikailag kettős törőek maradnak és megtartják molekuláris rendezettségüket. A folyadékkristályoknak ezt a csoportját termotróp kristályos folyadéknak, magát a jelenséget mezomorf állapotnak nevezzük.

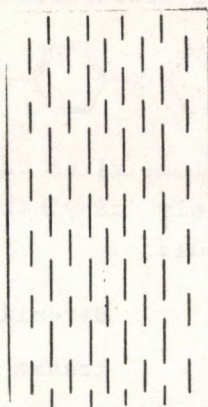
A folyadékkristályok másik csoportjánál a mezomorf állapot oldatban lép fel - ezek liotróp kristályos folyadékok -, legismertebbek köztük a vi-
zes szappanoldatok.

Az utolsó két évtizedben igen sok összefoglaló cikk [1] és könyv [2] jelent meg e tárgyban, Kast [3] leírja az 1959-ig ismert összes - 1412 - organikus vegyületet, amelyek folyadékkristály-tulajdonságokkal rendelkeznek.

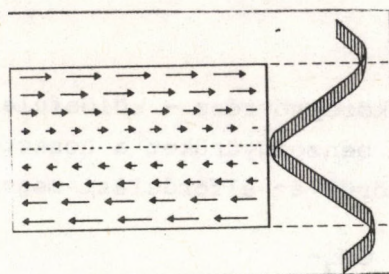
Friedel [4] 1922-ben a folyadékkristályok mezomorf állapotát három fő típusba sorolta: ha a folyadékkristály olvadékában a molekulák kötegekben s a kötegeken belül rácsszerű rögzített állapotban helyezkednek el, szmektikus állapotról, amennyiben a molekulák a kötegeken belül hossztengelyük irányában elmozdulnak, nematikus állapotról beszélünk. A szmektikus állapot közelebb áll a kristályoshoz, a nematikus pedig az izotróp folyadékokhoz. /Az olvadék viszkozitása pl. szmektikus átalakulási hőmérsékleten lényegesen, 3-5-ször nagyobb, mint nematikus állapotban./



szmektikus



nematikus



koleszterikus

Egyes anyagoknak szmeztikus és nematikus állapota is van. Megoldáskor először szmeztikus állapotba mennek át, majd tovább melegítve jól definiált hőmérsékleten nematikusává válnak. Szmeztikus állapot esetleg többféle is lehet, nematikus csak egyféle.

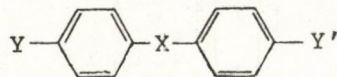
A harmadik, ún. koleszterikus mezomorf állapot csak az optikailag aktív organikus vegyületeknél lép fel, főleg koleszterol származékoknál. Ez egy jellemző, nematikus fázishoz hasonló speciális állapot, a molekulák szerkezetüknek megfelelően egymással párhuzamos síkokban, spirálhoz hasonlóan rendeződnek.

KÉMIAI SZERKEZET ÉS FOLYADÉKKRISTÁLYOS ÁLLAPOT

Mezomorf viselkedést mutató organikus vegyületeknél összefüggéseket kerestek: egyrészt, hogy mennyiben befolyásolja az anyag kémiai szerkezete a mezofázist /milyen szerkezetű vegyületeknél fordul elő szmeztikus, nematikus, illetve koleszterikus állapot?/, másrészt, hogy a kémiai szerkezet befolyásolja-e a mezomorf átmeneti hőmérsékletet?

Azt találták [2], hogy bár a termotróp, mezomorf tulajdonságokkal rendelkező vegyületek kémiai szerkezete igen különböző, valamennyire jellemző az, hogy a molekula geometriailag anizotróp, lineáris, elnyújtott, merev, hosszukás formájú, erős intermolekuláris vonzóerőkkel rendelkezik, melyek a megoldás után is fenntartják a molekula párhuzamos rendezettségét, olyan atomcsoportokból áll, melyekben permanens dipólmomentumok tartják fenn a molekulák rendezett állapotát, és végül a molekula maga is erősen polarizálható, tehát aromás gyűrűket, kettős-hármas kötésekkel tartalmaz.

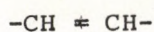
Fentieket figyelembe véve a szmeztikus és nematikus állapotú anyagokra a következő általános kémiai szerkezetet írhatjuk fel:



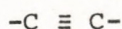
X - a középső rész - különféle szimmetrikus vagy aszimmetrikus csoport lehet, mely a benzolgyűrűket a hossz tengely irányában lineárisan tartja, de e tengely körül az elfordulást megengedi:



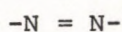
difeniletán



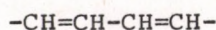
transz difenil-etilén



difenil-acetilén



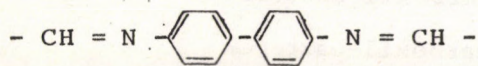
transz azobenzol



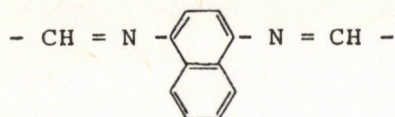
difenilbutadién



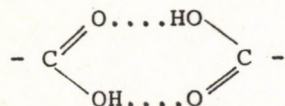
dibenzal-azin



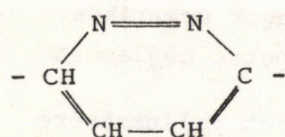
dibenzal-difenil-amin



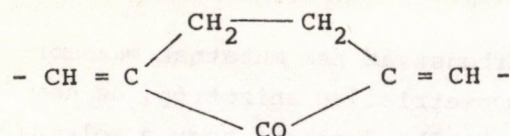
dibenzal-naftalin-diamin



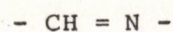
dimerizált karboxil



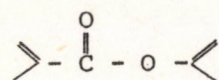
difenil-piridazin



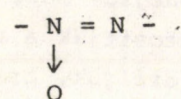
dibenzal-ciklopentanon



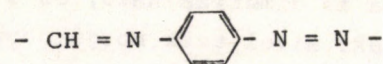
benzal-anilin /azomethin/



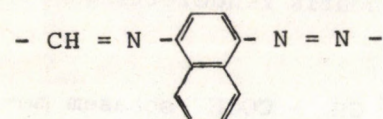
benzoesav-fenilészter



axozi-benzol

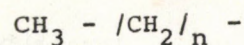


benzal-p-aminoazo-benzol

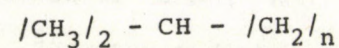


1-benzalamino-4'fenilazonaftalin

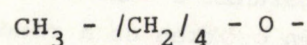
Y és Y' ugynevezett szárnycsoportok viszont lehetnek:



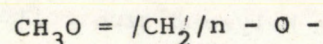
normál alkil



elágazó alkil



alkoxi



dialkoxi

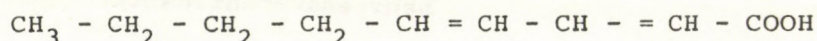
Cl, Br, J	halogén
$\text{CH}_3 - / \text{CH}_2 /_n - \text{O} - \text{CO} -$	alkil-karboxil-észterek
$\text{C}_6\text{H}_5 / \text{C}_6\text{H}_4 /_n - \text{O} - \text{CO} -$	fenil-karboxil-észterek
- CN	Nitril
- NO ₂	Nitro
- NH ₂	Amin
- N $\begin{matrix} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R} \end{matrix}$	Szubsztituált-amin


Általában a rövid szárnycsoportot tartalmazó anyagok nematikus, míg a hosszú szárnycsoportot tartalmazóak szmektikus állapotra hajlamosak.


A mezomorf viselkedéshez szükséges kémiai szerkezet jellemzésére példákat hozhatunk fel, hogy végülis valamilyen szabályszerűséget vonhassunk le a kémiai szerkezet és a mezomorf állapot összefüggéseiként.


1. Normál alifás paraffinok és karbonsavak nem mutatnak mezomorf állapotot, bár molekulájuk elég hosszú és geometriailag anizotróp, de nem rendelkeznek elég erős intermolekuláris vonzóerőkkel ahhoz, hogy a molekulák párhuzamos rendezettsége megolvadás után is fennmaradjon, továbbá molekulájuk nem lineáris.

Az n-alifás diolefin karbonsavak viszont már mutatnak mezomorf tulajdonságokat pl.: 2-4-nona-dien sav

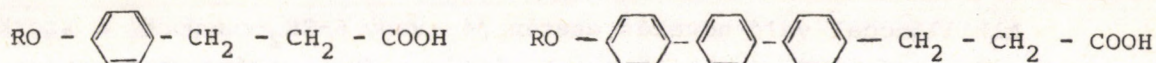


2. RO -  - CH = CH - C $\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ A transz p-alkoxi fahéjsav molekulában a kettőskötések és a dimerizálható - COOH kötések biztosítják a molekula linearitását és mezomorf jellegét. Ha ezt a molekulát hidráljuk, csak akkor marad mezomorf, ha a - COOH csoport továbbra is dimerizálható, és a - CH₂ - CH₂ - kötések a gyűrűvel egy síkban maradnak. Mivel ezek mozgékonyak, hő hatására más konformációba kerülve elvesztik lineáris rendezettségüket és ezzel mezomorf állapotukat is.

Pl. a p-alkoxi fenilecetsav RO -  - CH₂ - COOH sohasem mezomorfak, mert - CH₂ - csoportjuk mozgékony.

3. A dimer p-alkoxi-benzoecsavak RO -  - COOH /ha R legalább propil/ mezomorfak, de ha a benzolgyűrűt hidráljuk, megszűnik a mezomorf jelleg, mivel a ciklohexilgyűrű polarizálhatósága erősen csökken és a rendszer sztereokémiai helyzete is megváltozik: a két para helyzetű szubsztituens nem marad egy síkban. Ebből azonban nem következik, hogy a ciklohexán származékok nem lehetnek mezomorfak.

4. Már említettük, hogy a p-alkoxi-fenilpropionsavak nem mutatnak mezomorf tulajdonságokat, de ha a molekulát megnyújtjuk pl. p-alkoxi-terfenil-propionsavvá

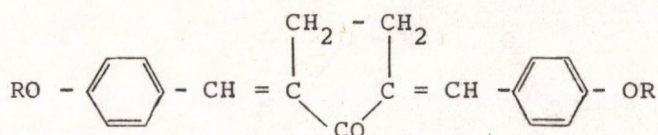


ez esetben a terfenilgyűrűk között igen erős intermolekuláris vonzóerők a $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ kötések rotációs készségével szemben biztosítják a molekula párhuzamos rendezettségét és ezzel a folyadékkristályos jelleget.

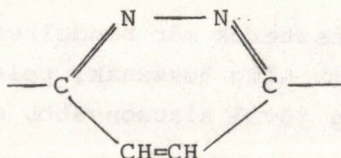
5. Cisz-vegyületek sohasem mutathatnak mezomorf viselkedést, mert molekulájuk nem lineáris.

6. Ha valamilyen módon szélesítjük a molekulát, pl. az Y, Y' csoportokat izomerrel cseréljük ki, vagy a benzolgyűrűt halogénnel szubsztituáljuk, csökken, esetleg megszűnik a molekula mezomorf tulajdonsága.

7. Nemcsak aromás gyűrűk, hanem más gyűrűs rendszereket tartalmazó vegyületek is lehetnek mezomorf tulajdonságúak,



Pl. a két alkoxi-benzilidén csoportot összekötő ciklopentanon gyűrű. Ennél a vegyületnél az aromás gyűrűk, a kettős kötésű benziliden csoportok, RO - és - CO csoportok biztosítják az intermolekuláris vonzóerők hatását. Vagy pl. a heterociklikus piridazinvegyületek is folyadékkristály tulajdonságokkal rendelkeznek.



8. A molekula hosszának növelése a mezomorf fázis stabilitását erősen befolyásolhatja. Növelhetjük úgy a molekula hosszát, hogy közben változatlan maradjon a geometriai anizotrópiája, akkor ez a szerkezeti változás vagy növeli, vagy csökkenti a vegyület mezomorf termikus stabilitását, attól függően, milyen volt eredetileg a molekula mezomorf fázisa, nematikus, illetve szmektikus, és hogy mennyiben változtak meg az intermolekuláris vonzóerők.

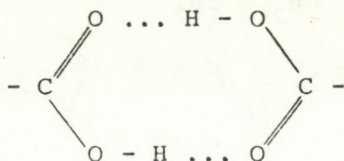
Például aromás gyűrűvel való növelésnél mind a szmektikus, mind a nematikus fázis stabilitása nő /difenilvegyületek termikus stabilitása mindig nagyobb, mint a nekik megfelelő benzolvegyületeké/.

Alkilláncsal való növelés esetén /4- vagy 6-CH₂-csoport/ a szerkezeti változás kevésbé fogja növelni a kohéziós erőket, ezért rendszerint a nematikus fázis stabilitása csökken, a szmektikus-nematikus fázis átmeneti hőmérséklete nő, a szmektikus-izotróp átmeneti hőmérséklet a maximumra nőhet. Annak ellenére, hogy a fentieket számos esetben tapasztalták, általános szabályként nem lehet elfogadni, mert nagyon sok kivételt is találtak.

9. A H-hidak egyes esetekben gátolják, máskor elősegítik a mezomorf tulajdonságok kialakulását.

A fenol-, illetve amincsoportot tartalmazó vegyületek általában nem mezomorfak az intermolekuláris H-kötések miatt. Ha bármilyen módon csökkentjük vagy elimináljuk a H-kötést, pl. észterezéssel, vagy intramolekulárisan lekötjük az amincsoportot, már mutat a vegyület mezomorf tulajdonságokat.

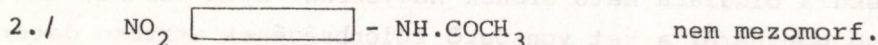
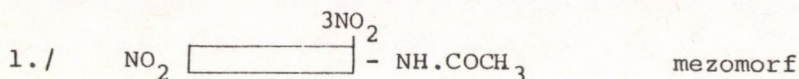
Ezzel szemben a karbonsav dimerizációjánál



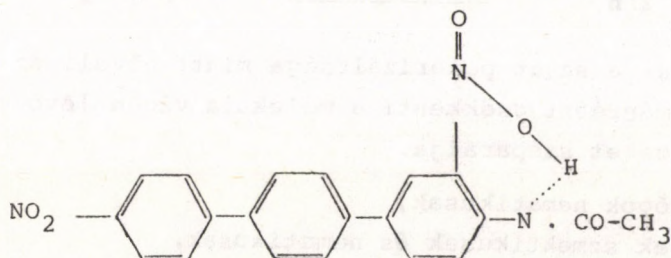
a molekula megtartja linearitását, meghosszabbodik, és ez nem csökkenti, hanem növeli az intermolekuláris vonzóerőt. Ezeknél a vegyületeknél kifejezetten szükség van a H-kötésre, mert ha ezt megszüntetjük, pl. észterezéssel /benzoesav alkil észterek/, akkor a mezomorf fázis is megszűnik.

Bifenil karbonsav észterek már rendelkezhetnek mezomorf tulajdonságokkal ugyan, mert molekuláik elég hosszúak, polarizálhatóságuk is biztosított, de stabilitásuk mindig jóval alacsonyabb, mint a nekik megfelelő dimer-savaké.

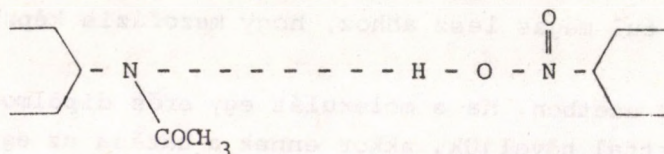
10. Olvadáspont szempontjából vizsgálva a mezomorf fázist, még az eddigieknél is kevesebb szabályszerűséget találunk. Vannak például olyan hosszú, keskeny, lienáris, erős intermolekuláris erővel rendelkező dipoláris csoportokat tartalmazó molekulák, melyeknél az olvadáspont hőmérsékletén a fenti adottságok ellenére a termikus vibráció olyan nagy, hogy a molekula ezen a hőmérsékleten elveszti párhuzamos rendezettségét és normálisan 1°C-on belül megolvad. Példák:



Az első esetben a molekulán belül kialakult erős intramolekuláris erőkkkel magyarázható a mezomorf viselkedés:



A második esetben az erős intermolekuláris erő /asszociáció/ megemeli az op-t és elősegíti a nem lineáris rendezettséget



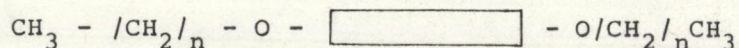
a vegyület pl. 100°C -kal magasabban olvad.

Összefoglalva az eddigieket azt mondhatjuk, hogy a mezomorf viselkedéshez szükséges molekuláris szerkezetről illetve jellemzőkről általános érvényű és szabályszerű következtetéseket levonni nem lehet.

Mint láttuk, a molekula alakja igen fontos szerepet játszik a mezomorf tulajdonságok létrejöttében, de nem az egyedüli faktor. A mezomorf vegyület molekulájában a hosszúság és szélesség arányának nagynak kell lennie, amellett megfelelő számú, könnyen polarizálható vagy állandó dipólmomentummal rendelkező atomokból, illetve atomcsoportokból kell felépülnie, hogy az intermolekuláris vonzóerők biztosítsák a molekula anizotróp rendezettségét. Ha a molekula közepén és végén ható vonzóerők /kohézió/ közötti egyensúly olyan, hogy az olvadás lépcsőzetesen történik, akkor észleljük a mezomorf tulajdonságokat. E vonzóerők egyensúlya nagyon érzékeny a kémiai szerkezeti változásokra, érthető tehát, hogy egy egyszerű definícióval nem írható le a kémiai szerkezet és a mezomorf állapot közötti összefüggés.

SZMEKTIKUS RENDSZEREK

1. A molekula oldalára ható erőnek nagyobbak kell lennie, mint a molekula végén lévő vonzóerő; a két vonzóerő különbségének mértéke determinálja a szmektikus állapotot. Vegyünk példának egy rétegesen rendezett molekulát

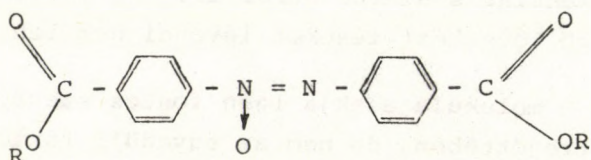


CH_2 csoport - egyrészt a saját polarizáltsága miatt növeli az oldal-vonzóerőt, másrészt csökkenti a molekula végén lévő vonzóerőt, ezzel a kötegeket szeparálja.

Az alacsonyabb homológok nematikusak, a közepes hosszúságúak szmektikusak és nematikusak, az egészen hosszú homológok C_{12} - C_{18} csak szmektikusak.

2. Ha mind az oldal-, mind a vég-vonzóerő nagyon erős, akkor a molekula olvadáspontja túl magas lesz ahhoz, hogy mezofázis képződhessen.

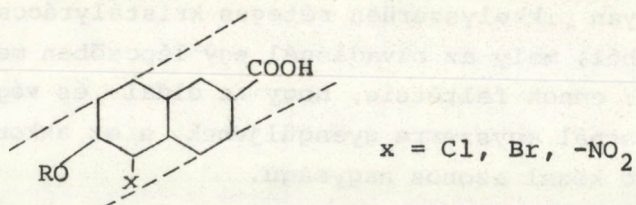
3. Abban az esetben, ha a molekulát egy erős dipólmomentummal rendelkező - COOR csoporttal növeljük, akkor ennek a hatása az egész hossztengety mentén érvényesül, megnövelve az oldal-vonzóerőt. Az ilyen termék szilárd állapotban is réteges kristályráccsal rendelkezik, ez olvadáskor is megőrzi ezt a rendezettségét.



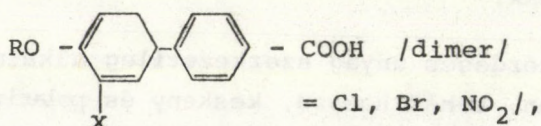
A p-azoxibenzoát, ill. p-azoxicinamát tisztán szmektikus. Ugyancsak szmektikusak a p-alkoxidifenil karbonsav észterek is, ahol a COOR-csoportok mellett az RO- /alkoxi/ csoport is az oldal-vonzóerőket erősíti.

Tisztán szmektikus tulajdonságokat mutatnak a nyílt szénláncú zsírsavak talliumsói is. Maguk a szabad savak még dimer állapotban sem mezomorfak, mert nem rendelkeznek megfelelő erős intermolekuláris vonzóerővel, sóképzésnél kiiktatódik ugyan a dimerizáció, de az észtercsoportokhoz hasonló erős dipoláris csoportot /COOTl/ viszünk be a molekulába, mely a molekula-tengely egész hosszában érvényesül.

A szubsztitúció általában csökkenti a mezomorf hatást, de ha oly módon történik, hogy közben a molekulaszélesség változatlan marad, akkor pl. egy halogéncsoport, melynek dipólmomentuma és polarizálhatósága nagy, vagy egy NO_2 -csoport, melynek dipólmomentuma a molekula egész hosszában növeli az oldal-vonzóerőt és elősegíti a dimerizációt



akkor ezek a szubsztituensek a nem szubsztituált vegyülethez képest növelik a szmektikus mezomorf állapotot. Más a helyzet, ha a szubsztituens kizárólag a molekulát szélesíti /mint pl. az alanti szubsztituált difenil vegyület/



ezzel csökkenti a mezomorf állapot termikus stabilitását, tehát ebben az esetben a vegyület kisebb hőmérsékleti tartományban szmektikus, mint a szubsztituens nélküli.

Bár nehéz pontosan definiálni azt a molekulaszervezet-típust, mely szmektikus állapotot ad, az elmondottakból kitűnik, hogy az olyan elnyújtott molekulát tartalmazó rendszerek, melyeknél az oldal- és vég-vonzóerők aránya nagy, általában szmektikusak.

Legalább 2-3 dipólcsoportnak kell a molekulatengely egész hosszában hatnia ahhoz, hogy nagy termikus stabilitású szmektikus fázis jöjjön létre, és oly módon kell hatnia, hogy azért ne szélesítse a molekulát és ne erősítse túlságosan a vég-vonzóerőt.

Ha a kohéziós erők nagyon erősek, akkor a termikus vibráció miatt nem kapunk mezofázist, ha gyengék, akkor nematikus fázist kapunk.

NEMATIKUS FÁZIS

Ha a hőmérsékletet a szmektikus fázis elérése után is emeljük, akkor egy idő múlva a molekulák réteges rendezettsége megszűnik oly módon, hogy a molekulák párhuzamosan ugyan, de legyőzve az oldal-vonzóerőket hossztenge-lyük irányában elmozdulnak és ezzel nematikus fázisba mennek át. Ha az oldal-kohézió igen erős, akkor nem kapunk nematikus fázist, mert a szmektikus rendezettség megmarad addig a magas hőmérsékletig, míg a termikus vibráció szétrombolja a molekula rendezettségét, és az anyag megolvad.

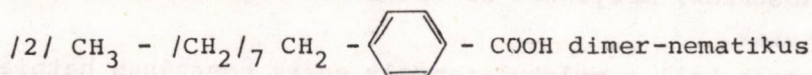
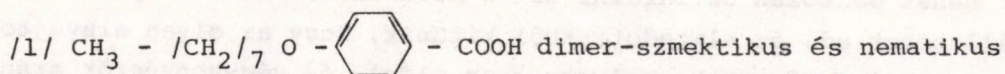
Míg szmektikus mezofázist csak réteges kristályráccsal rendelkező anyagok olvadásánál kaphatunk, addig nematikus olvadási fázist kétféle ren-dezettségű molekulatípusból nyerhetünk:

Olyan pikkelyszerűen réteges kristályráccsal rendelkező molekulából, mely az olvadásnál egy lépcsőben megy át nematikus állapotba; ennek feltétele, hogy az oldal- és vég-vonzóerők az olvadáspontnál egyszerre gyengüljenek, s ez akkor történhet meg, ha a két erő közel azonos nagysága.

Olyan molekulákból, melyeknél az oldal-vonzóerők nem túlságosan nagyok, ilyenkor ezek nem segítik elő a rendezettséget és a parallel molekulák olvadáskor egymás mellett hossztengelyük irányában elcsuszognak.

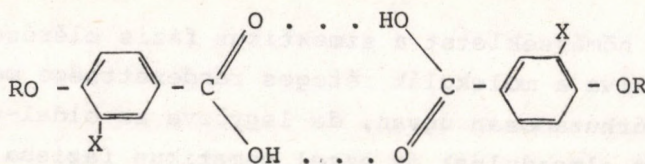
Ha a kérdéses anyag szerkezetileg alkalmas arra, hogy mezomorf állapotot mutasson, tehát hosszú, keskeny és polarizálható aromás gyűrűje, illetve más csoportja van, de nem tartalmaz hosszú alkiláncot és a molekula hosszában nem túlságosan erős dipólmomentum hat, akkor a vegyület nematikus mezomorf állapota lesz.

Ha összehasonlítjuk az alanti két vegyületet



azt látjuk, hogy csak abban különböznek egymástól, hogy az oxigén helyett CH_2 -csoport van a molekulában. Vagyis a /2/ vegyületben az oldal-vonzóerők kisebbek lettek, mert hiányzik az egész molekula hosszára ható erős dipólmomentummal rendelkező étercsoport, és olvadásnál ezért szűnik meg a molekula réteges rendezettsége.

Ha az alábbi képletű molekulát a 3-as helyzetben halogénnel szubsztituáljuk

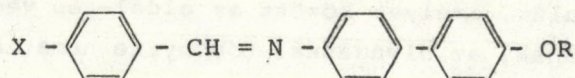


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ vagy I .

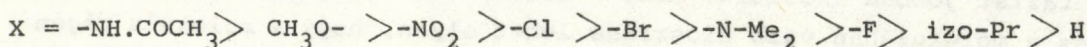
akkor Cl szubsztituens esetén csökken, Br és J szubsztituens esetén megszűnik a szmektikus és nematikus fázis. Ennek oka, hogy bár a halogén szubsztituens bevitelével a molekula polarizálhatósága nő, de ugyanakkor a molekulaszélesség eltávolítja egymástól a molekulákat és Cl esetében csak csökkenti, Br és J esetében már meg is szünteti a mezomorf állapotot.

Általában a nagyobb tömegű szubsztituensek jobban gyengítik az oldalvonzást és ezzel mindkét mezofázist, mint a kisebbek. Mindkét mezofázis-típusnál két ellentétes hatás érvényesül, egyrészt a dipól hatás, mely növeli, és a szélesítő hatás, mely csökkenti az oldal-vonzóerőket. Ezek különféle molekula-orientációknál másként hatnak a szmektikus, és másként a nematikus fázisra.

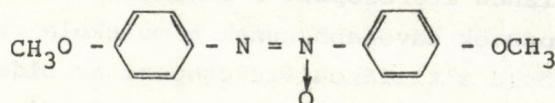
Schiff bázisoknál megvizsgálták a különböző végcsoportok hatását a termikus stabilitásra



azt találták, hogy ez függ a szubsztituens csoport polarizálhatóságától, nagyságától, dipólmomentumától, alakjától. A különböző végcsoportok a nematikus termikus stabilitást az alábbi sorrendben csökkentik:



A p-azoxi-anizol



molekulaszerkezetét tekintve feltétlenül szmektikusnak kell lennie, a molekula ezzel szemben nematikus. Ez azzal magyarázható, hogy az azoxicsoporthoz erős dipólmomentumát gyengíti a két benzolgyűrű közül kinyúló oxigénatom szélesítő hatása és ez okozza a p-azoxi-anizol nematikus viselkedését. Másrészt azt is láttuk, hogy a molekula végén lévő két CH_3O -csoport a nematikus fázis képzésére hajlamos szubsztituensek sorában elől áll, ezért is nematikus. A para szubsztituens magasabb homológjainál a szmektikus tulajdonságok később megnőnek, pl. a p-hexiloxi-származék már szmektikus viselkedést mutat.

A fennálló nehézségek és bizonytalanságok ellenére az anyagok szmektikus és nematikus viselkedésével, valamint a különböző kémiai szerkezetű anyagok mezomorf termikus stabilitásával kapcsolatban a következőket mondhatjuk: Egy anyag akkor lehet mezomorf - szmektikus vagy nematikus -, ha

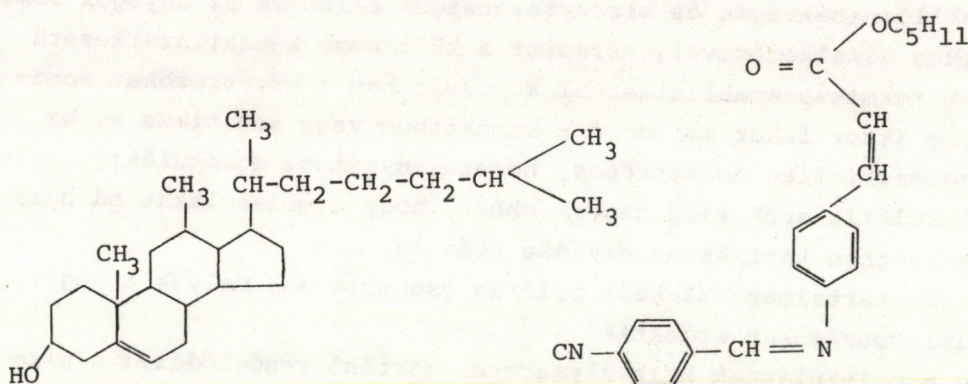
- 1/ molekulái geometriailag anizotrópok, hosszú, nyújtott molekulák;
- 2/ az intermolekuláris erők elég nagyok ahhoz, hogy a molekulákat párhuzamos rendezettségben tartsák az olvadás után is;
- 3/ a molekuláknak tartalmazniuk kell poláris csoportokat, melyek a vég-, illetve oldal-vonzásokat erősítik;
- 4/ igen fontos a molekuláknak kristályrácsban történő rendeződése: a pikelyes rendezettségű párhuzamos molekulák nematikus mezofázist mutatnak,

ha a vegyület olvadáspontja nem túl magas. A réteges rendezettségű szilárdanyagok lehetnek szmektikusak és nematikusak is, az olvadáspontjuktól függően;

- 5/ a molekulák közötti oldal- és vég-vonzóerők relatív erőssége szintén fontos tényező a mezomorf fázis kialakulásában. Az a réteges kristály, amelyben erős az oldal- és gyenge a vég-kölcsönhatás, szmektikus mezofázist fog adni, s ha az oldal-vonzóerők eléggé erősek, ellenállhatnak addig, amíg az izotróp folyadék kialakul. Gyengébb oldal-vonzóerő esetén nematikus fázis fog kialakulni a szmektikusból, mielőtt az izotróp folyadék keletkeznék. Azok a molekulák, amelyek között az oldal- és vég-vonzóerők majdnem egyensúlyban vannak, az olvadásnál többnyire nematikus mezofázist mutatnak;
- 6/ a szubsztituensek, melyek csökkentik a geometriai anizotrópiát, csökkentik mind a szmektikus, mind a nematikus fázis termikus stabilitását;
- 7/ a molekulák hossz tengelye mentén működő dipólmomentumok általában a szmektikus fázist jobban erősítik, mint a nematikus. De a dipólok száma, erőssége és a molekulában való eloszlása lehet olyan, hogy a molekula végén helyezkednek el, s a vég-vonzásokat erősítve a nematikus fázisnak kedveznek. Pl. a hosszú alkilláncú étercsoport a szmektikus viselkedésnek kedvez, mert a dipólus központok távolabb esnek a molekula végétől, a végvonzás gyengébb lesz. Rövid alkilláncú étercsoport az oldal- és a vég-kölcsönhatások alacsony aránya miatt nematikus viselkedést mutat. Egy erősen dipoláris észtercsoport jelenléte mindig a vegyület szmektikus tulajdonságait erősíti.

KOLESZTERIKUS ANYAGOK

A koleszterikus mezofázist adó anyagok nagy része szterolszármazék, pl. a koleszterol /I/. Az egyetlen koleszterikus anyag, amely nem tartalmaz szterol vázát, az optikailag aktív d-amil-p-/4-cianobenzilidén-amino/-cinnamát /II/.



A koleszterikus mezofázis lényegesen eltér a szmektikus és nematikus fázistól, ezt bizonyítja az, hogy

- a/ erősen színezett
- b/ igen magas optikai forgatóképessége van.

A koleszterikus mezofázis különböző szerkezetekből tevődik össze:

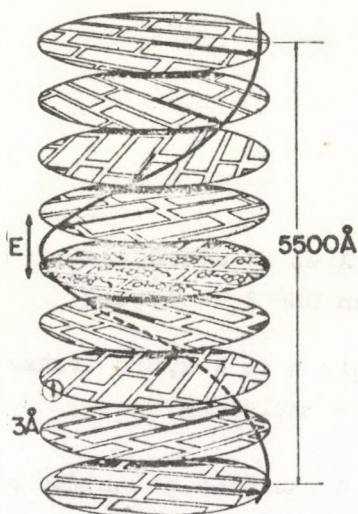
- a/ focal-conic szerkezet
- b/ plan-szerkezet
- c/ Grandjean-sík szerkezet [5]

A fenti három szerkezeti forma nem egy-egy önálló rész, csak egyik a másiknak a módosulata. A sík szerkezet /c/ nevét onnan kapta, hogy optikailag egységes részeket tartalmaz, melyek sík-réteges elrendeződésűek. A sík vagy a réteg merőleges az optikai tengelyre. Mikor ezeket az egységes területeket fehér fény visszaverődésével láthatóvá tették, a beeső fény szögétől függően csodálatos színárnyalatokat kaptak.

A visszavert fény színe függ:

- a/ a beeső és a visszavert fény közötti szögtől /legnagyobb a fény hullámhossza, ha a két sugár merőleges a síkra/;
- b/ a preparátum hőmérsékletétől és a vegyület természetétől.

A koleszterolszármazékoknál - melyek koleszterikus mezofázist mutatnak - a molekulák széles sík természetük miatt készségesen rendeződnek rétegesen egymás fölé, a molekula szerkezetéből eredően ez a réteges elrendeződés spirálhoz hasonló



A széles sík molekula elképzelés nagy leegyszerűsítése a valóságnak, annál többet azonban nem tudunk a molekulaszerkezet és koleszterikus mezofázist mutató anyagok kapcsolatáról, mint azt, hogy a szterolváz vagy más hasonló konfiguráció /mint a II/ anizotróp viselkedést mutat olvadáskor. A szmektikus és nematikus viselkedésre megállapított általános tulajdonság, hogy a molekula geometriailag anizotróp, adott esetben is, a vég- és az oldalkölcsönhatások lényegesen eltérnek. A fenti feltételek biztosítják, hogy az olvadás lépcsőzetes legyen.

Itt kell megemlíteni, hogy a koleszterol nyílt szénláncu észterei, mint a heptanoát vagy magasabb homológjai először szmektikusak és csak magasabb hőmérsékleten lesznek koleszterikusak. A szmektikus-

koleszterikus átmeneti hőmérséklet a koleszteril-laurátig nő, azután a sztearátig csökken. A hosszú láncu koleszteril észterek nem adják a jellegzetes káprázatos színeket, mint az alacsonyabb észterek, mert a reflektált fény hullámhossza a spektrum látható tartományán túl az ultraibolyába esik. Ez a koleszterikus mezofázis könnyen átmegy szmektikusba vagy eltűnik egészen, pl. a koleszteril sztearát, melynél a szmektikusból egyenesen izotróp folyadék lesz.

A koleszterikus mezofázis termikus stabilitása - az átmeneti hőmérséklet - igen érzékeny a molekula-konfiguráció és geometria változásaira. Az ezzel kapcsolatos vizsgálatokat a következőképpen csoportosíthatjuk:

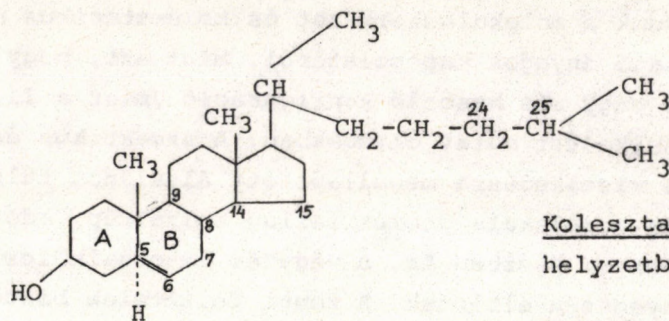
Az alkíllánc növelésének hatása

A koleszteril formiát \rightarrow dekanóát, laurát, mirisztát, palmitát és sztearát homológ-sornak a mezomorf átmeneti hőmérséklete ismert. Az első hat csak koleszterikus, a többi koleszterikus és szmektikus.

A koleszterikus izotróp átmeneti hőmérséklet maximális az acetátnál, majd lassan csökken a szénlánc növekedésével. A szmektikus-koleszterikus átmeneti hőmérséklet maximuma a laurátnál van és csökken a szénlánc növekedésével. A koleszterikus mezofázis termikus stabilitása igen érzékeny a szénlánc hosszának változására.

A koleszterikus-izotróp átmeneti hőmérséklet változása jól mutatja, hogy a koleszterikus fázis termikus stabilitását részben meghatározza a molekulák végei közötti vonzóerő.

A szterolváz módosításának hatása a koleszterikus rendszerekre



Kolesztanol A és B gyűrű transz-helyzetben van OH- β -helyzetű

Epikolesztanol A és B gyűrű transz-helyzetű OH α -helyzetű

Az itt előforduló transz-helyzet, valamint α , β -helyzet jelentése az aliciklusos vegyületek térszerkezeti viszonyaira vonatkozik.

A koleszteril-izotróp átmeneti hőmérséklet a szterolváz igen kis változására is nagyon érzékeny [6]. A koleszterol és a kolesztanol csak egy kettős kötésben különböznek egymástól az 5- és 6-helyzetben. A telítetlen észter jobb polarizálhatósága hasonló szerepet tölt be, mint a szmektikus és nematikus állapotban.

A koleszteril-kolesztanol párok közül csak keveset vizsgáltak ahhoz, hogy az OH-csoport α és β konfigurációjának hatását pontosan megállapítsák. Wiegand változtatta a kettőskötés helyét az 5, 6 és 7, 8 helyzetek között és vizsgálta ezek hatását az átmeneti hőmérséklet változására a koleszteril benzoátban [6].

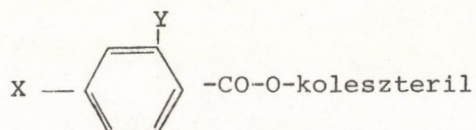
A táblázatból jól látható, hogy a kettőskötések mozgatása befolyásolja a molekula sztereokémiáját és ezzel összefüggésben a koleszterikus-izotróp átmeneti hőmérsékleteket is.

Koleszteril-benzoát			Kolesztadienil-benzoát		
kettős-kötés helye	o.p./°C/	kol.-izo. /°C/	kettőskötések helye	o.p./°C/	kol.-izo. /°C/
5,6	149-150	178	5,6 7,8	142-5,143	188
7,8	157-158	176	6,7 8,9	146	180
8,9	147	174	7,8 14,15	149-150	-
8,14	115	140	8,9 24,25	126-128	138
14,15	169-171	-	14,15 24,25	120-122	-

Az acilcsoport hatása a mezomorf termikus stabilitásra a koleszteril észterekben

A koleszterol maga nem mezomorf anyag, a benne lévő szabad OH-csoport miatt. Ha az OH-csoport hidrogénkötési készségét kizárjuk, az OH lecserélésével, pl. klórral, akkor azonnal megkapjuk a koleszterikus mezofázist.

Sok munka foglalkozik az acilészterekkel, a nyílt szénláncu észterekkel, jóval kevesebb a szubsztituált benzoátokkal. Igen érdekes megfigyelni a különböző szubsztituensek hatását a koleszterikus-izotróp átmeneti hőmérsékletre.



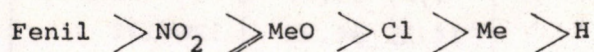
A következőket állapíthatjuk meg az alábbi táblázatból:

X	Y	Kol-izo átmeneti hőm./°C/
Fenil	-	290
NO ₂	-	258 /bomlik/
MeO	-	258,5 "
Cl	-	245-6
Me	-	241
H	H	177,5
NO ₂	NO ₂	157
-	Me	133

1/ Az orto szubsztituált benzoilcsoport csökkenti a termikus stabilitást. A szubsztituens szélesítő hatása mindhárom mezofázist gyengíti.

2/ A p-szubsztituensek közül az első öt növeli a termikus stabilitást - hasonló hatást állapítottak meg a nematikus állapotban a molekula végén lévő szubsztituenseknél.

3/ A következő aktív csoportokat X szubsztituensként alkalmazva termikus stabilitást csökkentő hatásuk sorrendje a koleszterikus mezofázisban a következő:



A végső szubsztituensek hatása a koleszterikus izotróp átmeneti hőmérsékletre igen hasonló a nematikus-izotróp átmenetekre vonatkozó hatáshoz. Ez azt jelenti, hogy a koleszterikus mezofázis inkább hasonlít a nematikus fázishoz, mint a szmektikushoz.

A koleszterikus állapot molekuláris rendezettsége még nem teljesen tisztázott, és főleg az optikai kutatások előterében áll.

IRODALOM

- [1] W. Kast: Angw. Chem. 67, 592 /1955/
G.H. Brown, W.G. Shaw: Chem. Reviews 57, 1049 /1957/
W.A. Ultschow, J.G. Tschistiakow: Russ.Chem.Reviews 32, 495 /1963/;
Usp. Chim. 32. 1124 /1963/
- [2] a/ J.G. Tschistiakow: Flüssige Kryst., Moszkva, 1966
b/ G.W. Gray: Molecular Structure and the Property of Liquid Crystals,
London, 1962
- [3] W. Kast in Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik,
Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6 Aufl. Springer, Berlin,
1959 Bd. II. Teil 6, S 607
- [4] G. Friedel: Ann. Physique, 18, 273 /1922/
- [5] Grandjean, F.: Compt. rend. 172, 71 /1921/
- [6] C. Wiegand: Z. Naturforsch. 4b, 249 /1949/

1910

1. The first part of the paper is devoted to a general survey of the history of the subject. It is found that the study of the history of the subject has been a continuous process, and that the progress of the science has been marked by a series of important discoveries and inventions. The history of the subject is divided into three periods: the first period, from the beginning of the world to the present time; the second period, from the beginning of the world to the present time; and the third period, from the beginning of the world to the present time.

2. The second part of the paper is devoted to a detailed study of the history of the subject. It is found that the study of the history of the subject has been a continuous process, and that the progress of the science has been marked by a series of important discoveries and inventions. The history of the subject is divided into three periods: the first period, from the beginning of the world to the present time; the second period, from the beginning of the world to the present time; and the third period, from the beginning of the world to the present time.

3. The third part of the paper is devoted to a detailed study of the history of the subject. It is found that the study of the history of the subject has been a continuous process, and that the progress of the science has been marked by a series of important discoveries and inventions. The history of the subject is divided into three periods: the first period, from the beginning of the world to the present time; the second period, from the beginning of the world to the present time; and the third period, from the beginning of the world to the present time.



Kiadja a Központi Fizikai Kutató Intézet

Felelős kiadó: Kiss István, a KFKI Szilárd-
testkutatási Tanácsának szekcióelnöke

Szakmai lektor: Erő Jánosné, dr. Szőke József

Példányszám: 50 Törzsszám: 9084

Készült a KFKI sokszorosító üzemében
Budapest, 1973. november hó